

# 微細シルクフィブロイン粉末の簡易製造方法

## Simple producing method of fine silk fibroin powder

福島技術支援センター 繊維・材料科 佐藤優介 中島孝明 伊藤哲司  
 応募企業 齋栄織物株式会社

絹を溶解させたフィブロイン溶液から簡易に微細粉末を製造する方法と製造した粉末の物性を調べた。溶解させた溶液を凍結後に自然乾燥させ、スポンジ状の固形物を作り粉碎することで簡易にフィブロイン粉末が製造可能であった。また、粉碎時にでんぷんを添加することで微細化が可能であった。フィブロイン粉末は紫外線領域に吸収を持ち、特に280nm付近に強い吸収が見られた。

Key words: 絹、微細粉末、紫外線遮蔽

## 1. 緒言

応募企業では絹織物の製造中に発生する廃棄絹糸の再利用方法の検討を行っている。これまで廃棄絹糸は絹糸の紡績糸である絹紡糸の原料として使用されてきたが、糸の需要の激減や紡績工場が海外に移転するなど原料として再利用できなくなっている。他の再利用方法としてシルクフィブロイン（以下、フィブロインと記載）を利用したフィルム、ゲル、スポンジ、粉末等がある。

フィブロイン溶液から製造する粉末は化粧品添加剤、美容用消耗品や繊維製品等の機能性向上剤として利用できる。そのため、フィブロイン粉末の簡易な製造方法と機能性について調べた。

## 2. 実験

### 2. 1. フィブロイン粉末の製造

#### 2. 1. 1. フィブロイン粉末の製造条件の検証

フィブロイン粉末の製造方法には、絹を塩化カルシウム等の中性塩で溶かしたフィブロイン溶液を製造し、ゲル化後に凍結乾燥機で処理しブレンダー等で摩砕するといった方法<sup>1)</sup>や、硫酸によって数時間処理した絹を乾燥後粉碎することによって粉末を製造する方法<sup>1)</sup>等がある。今回は提案企業での内製化を目指すため、凍結乾燥機等の専門的な機器や硫酸等の劇毒物を使用しない簡易な製造条件について検討した。具体的な粉末の製造方法としてはフィブロイン溶液からフィブロインスポンジを製造し、粉碎することで製造するが、これに加えて、これまでのハイテクプラザの研究成果<sup>2)</sup>を参考に、製造したシルクスポンジにでんぷんを加えて粉碎することで、フィブロイン粉末を微細化できるか検証を行った。

#### 2. 1. 2. フィブロイン溶液の調整

絹を溶解しやすくするために中性塩の他にエタノールを加えて溶解させる方法<sup>3)</sup>でフィブロイン溶液を調

整した。水100mLに塩化カルシウム64.3gを加え常温で放置した後、エタノール32.3gと炭酸ナトリウムによってセリシンを除去した廃棄絹糸（図1）20gを加えた。90℃で30分ほど加熱し溶解（図1）させた後、この溶液をセルロースチューブに入れイオン交換水で透析し、透析に使ったイオン交換水に硝酸銀水溶液を滴下しても白濁しなくなるまで定期的にイオン交換水を入れ替えて透析を続けた。透析後はNo.5Aのろ紙でろ過し、フィブロイン溶液を得た。フィブロイン溶液の濃度は液から10gを採取してオーブンによって105℃で2時間乾燥させ、元の水溶液の重量から求めた。製造したフィブロイン溶液の濃度は6.7[%]であった。

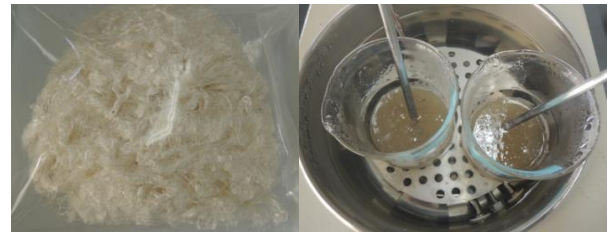


図1 今回使用した廃棄絹糸（精練後）（左）  
 加熱溶解過程の絹糸（右）

#### 2. 1. 3. フィブロインスポンジの製造

フィブロイン溶液にエタノールを添加し、凍結後に自然乾燥する方法<sup>4)</sup>でフィブロインスポンジを製造した。フィブロインスポンジの製造条件を表1に示す。

表1 フィブロインスポンジ製造条件

試料No.	冷凍温度 [°C]	冷凍時間 [h]	エタノール [w/w%]	備考
a	-	-	-	ゲル化のために 3週間ほど静置
b	-20	6	15.8	-
c	-20	24	15.8	-

フィブロイン溶液に対してエタノールを 15.8w/w% になるよう攪拌しつつ加え、アルミ容器ごと-20℃で冷凍し、冷凍時間は 6、24 時間としてそれぞれ試料 b、c を製造した (図 2)。冷凍後にアルミ容器から凍ったフィブロイン溶液を取り出し、自然乾燥させてフィブロインスポンジを製造した。



図 2 冷凍後のフィブロイン溶液 (左)  
自然乾燥中のフィブロインスポンジ (右)

また、フィブロイン溶液は透析後に 3 週間程度冷蔵しつつ放置するとゲル化する。冷凍したフィブロインスポンジと比較するためにゲル化したフィブロイン溶液を冷凍させずに自然乾燥させスポンジ化させた (試料 a)。

#### 2. 1. 4. フィブロイン粉末の製造

フィブロイン粉末の製造条件を表 2 に示す。

表 2 フィブロイン粉末製造条件

試料 No.	フィブロインスポンジ (重量比)			でんぷん (重量比)
	a	b	c	
A	1.0	-	-	-
B	-	1.0	-	-
C	-	-	1.0	-
D	-	-	0.5	0.5

粉碎機 (図 3) を用いて各フィブロインスポンジを 1 分間粉碎しフィブロイン粉末を製造した (図 4)。また、フィブロインスポンジととうもろこしでんぷん (以下でんぷんと表記) を重量比 1 : 1 の割合で混合して粉碎機で 1 分間粉碎することでフィブロイン粉末とでんぷんの混合試料を製造した (試料 D)



図 3 使用した粉碎機 (FM-1、大阪ケミカル株)



図 4 粉碎過程のフィブロイン粉末 (左)  
粉碎後のフィブロイン粉末 (右)

#### 2. 1. 5. フィブロイン粉末の観察、物性評価

2. 1. 4. で製造したフィブロイン粉末を Pt 真空蒸着機 (JEC-3000FC、日本電子株) で処理した後、走査型電子顕微鏡 (JSM-6510、日本電子株) により観察した。

また、粉末 (試料 C) の反射スペクトルを分光光度計 (UV-2500、株島津製作所、付属装置の積分球を使用、波長範囲 : 200~400nm) で測定した。また、比較対象として絹布の反射スペクトルを同条件で測定した。

#### 2. 2. 繊維製品の表面処理

##### 2. 2. 1. 繊維製品の表面処理

2. 1. で製造したフィブロイン粉末が布の紫外線吸収剤として使用できるか実験を行った。

布は紫外線吸収特性を持たない綿布を選択し、粉末を布に固定するためのバインダーには、天然物で統一した加工法を検討するためにグルコマンナンを使用した。グルコマンナンは水溶性であるため綿布に塗った後にアルカリ性の  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  水溶液で処理することで不溶化させた。

また、表面処理を行ったサンプルの反射率を分光光度計で測定することにより紫外線吸収特性を評価した。

##### 2. 2. 2. 表面処理サンプルの製造方法

表面処理サンプルの製造条件を表 3 に示す。

表 3 表面処理サンプル製造条件

試料 No.	フィブロイン粉末 [w/w%]	でんぷん [w/w%]	グルコマンナン [w/w%]	$\text{Na}_2\text{CO}_3$ 水溶液塗布
① (未処理)	-	-	-	-
②	-	-	0.1	有
③	-	2.5	-	-
④	2.5	2.5	0.1	有

次に表面処理サンプルの製造手順を示す。(1) グルコマンナン (以下、バインダー) を 0.1w/w% になるようにイオン交換水に加え 80℃ で加熱攪拌した。(2) 製造したバインダー液にフィブロインとでんぷんの混合粉末 (試料 D) を加え、フィブロイン粉末とでんぷんがそれぞれ 2.5w/w% 含まれる懸濁液を製造した。(3) 製造した懸濁液を綿布に塗り乾燥させた後、綿布に Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 0.4w/w% 水溶液を塗って再度乾燥させた。(4) 乾燥後、綿布をイオン交換水で洗浄し表面処理したサンプルを製造した (試料④)。

また、でんぷんやバインダーによる紫外線吸収への影響を確認するために比較対象として、何も処理を行っていない試料①、バインダーのみを塗布した試料②及びでんぷんのみを塗布した試料③をそれぞれ製造した。

### 2. 2. 3. サンプルの評価

2. 2. 2. で製造した表面処理サンプルを Pt 真空蒸着機 (JEC-3000FC、日本電子(株)) で処理した後、走査型電子顕微鏡 (JSM-6510、日本電子(株)) により観察した。

また、フィブロイン粉末表面処理サンプルの反射スペクトルを分光光度計 (UV-2500、株式会社島津製作所、測定波長: 280nm (絹を構成する芳香族アミノ酸が持つ吸収のピーク)) で測定した。

## 3. 結果と考察

### 3. 1. フィブロイン粉末の製造

冷凍時間毎のフィブロイン粉末の走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察像を図 5 に示す。

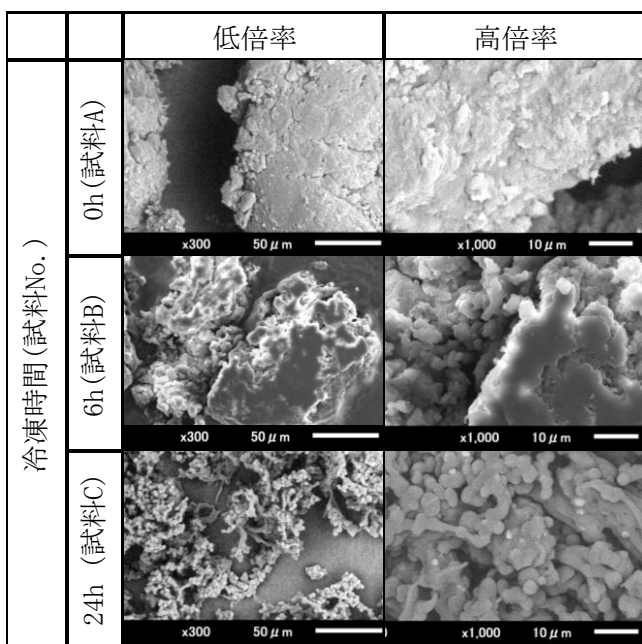


図5 冷凍時間毎のフィブロイン粉末の SEM 観察像

フィブロインゲルを冷凍せずに乾燥させ粉碎した試料 (A) では粉末の微細な構造は観察されず、粉末の大きさは数十 μm ~ 数百 μm まで広く分布していた。6 時間冷凍した試料 B では、一部で微細な粒状の構造が観察された。粉末の大きさは 10 μm ~ 500 μm 程度であり、その中の大きな粒が崩れて細かい粒が固まっている箇所が一部見られた。24 時間冷凍した試料 C では粒が繋がったような構造を取っていた。粒の大きさは 5 μm ~ 100 μm 程度であり、一部では微細な粒が凝集して大きな固まりが形成されている状態であった。

以上の事から、冷凍時間によってフィブロイン粉末の状態をある程度を制御できることが分かった。

また、フィブロイン粉末とでんぷんの混合試料 (試料 D) の SEM 観察像を図 6 に示す。

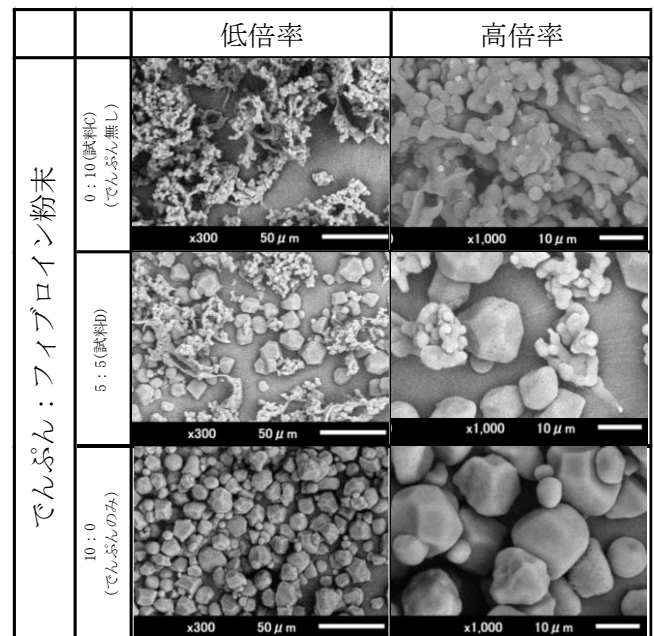


図6 フィブロイン粉末とでんぷんの混合試料の SEM 観察像

フィブロイン粉末とでんぷんの混合試料 (試料 D) では 5 μm 程度の粒が繋がった構造と 10 μm 程度の角ばったでんぷんと予想される粒が観察された。フィブロイン粉末よりも混合試料の方が粒同士の間隔が開いており、フィブロイン由来と考えられる微細な粒が多く観察された。これらの結果から、でんぷんを添加して粉碎することで微細化できることが分かった。

次に、2.1.4.で製造したフィブロイン粉末（試料C）の反射スペクトルを図7に示す。

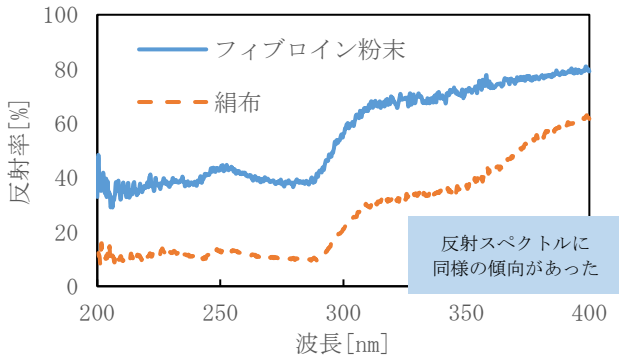


図7 フィブロイン粉末（試料C）と絹布の反射スペクトル

測定した反射スペクトルから、絹布が持つ反射スペクトルと同様に200-300nmの紫外部にて反射率が低いことがわかる。

### 3. 2. 繊維製品の表面処理

2.2.1.で絹布に表面処理を行ったサンプルのSEM観察像を図8に示す。

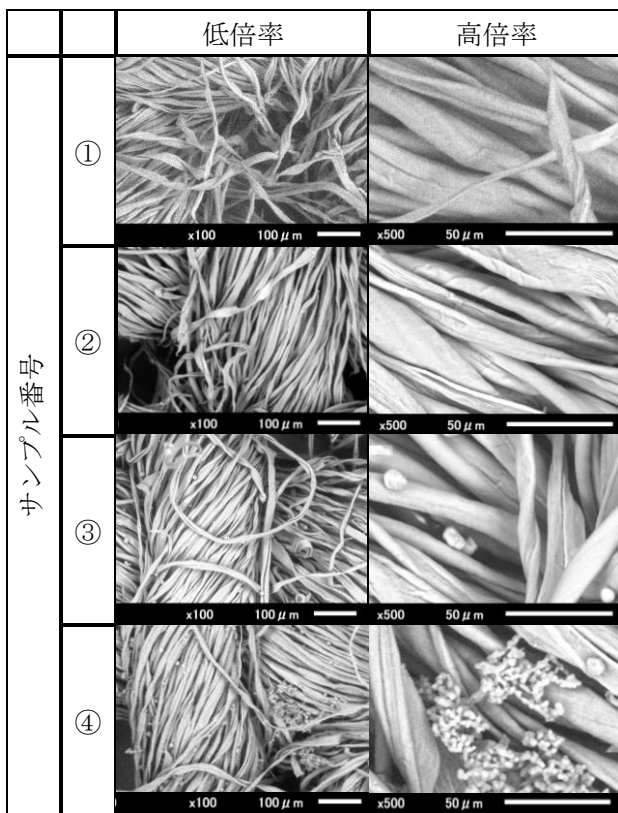


図8 表面処理サンプルのSEM観察像

表面処理を行っていない絹布である試料①と比較して、バインダーのみを塗布した試料②は大きな違いが無かった。でんぷんを塗布した試料③では綿の繊維の隙間にでんぷんが入り込んでいる状態が観察された。また、フィブロインとでんぷんの混合粉末を塗布した試料④では、フィブロインとでんぷんの混合粉末が綿繊維の10~20 μm程度の隙間に入り込んでいる状態が観察された。

次に製造した表面処理サンプルの280nmでの反射率を図9に示す。

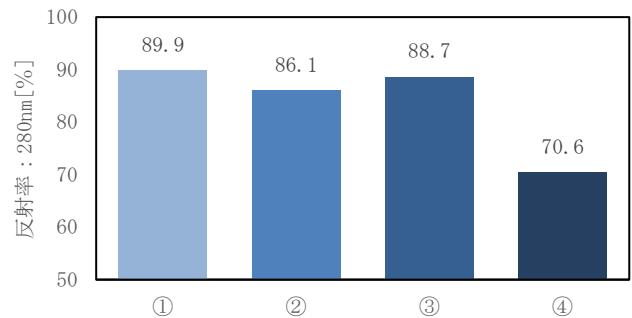


図9 表面処理サンプルの反射率（波長：280nm）

表面処理を行った試料④では試料①と比較して280nmでの反射率が20%程度低減していた。また、バインダーのみを塗布した試料②、でんぷんのみを塗布した試料③ではどちらも試料①と同じく反射率の低減はほとんど無かった。このことから、フィブロイン粉末を塗布した試料④は塗布しなかった試料①~③と比較してフィブロイン粉末由来の紫外線吸収効果があることが分かった。

これらの結果から、フィブロイン粉末の懸濁液を塗布することによって10~20 μm程度の隙間に粉末が入り込み、絹由来の紫外線吸収特性が表れることが分かった。

## 4. 結言

- ・フィブロイン溶液にエタノールを加え冷凍し自然乾燥させ、スポンジ状の固形物を作り汎用の粉砕機で粉砕することで簡易にフィブロイン粉末を製造することができた。
- ・フィブロイン溶液の冷凍条件を調整することにより粉末の状態を制御でき、でんぷんを添加し粉砕することで微細化できた。
- ・製造したフィブロイン粉末の反射スペクトルは絹の布と同じように200-300nmの紫外部の反射率が低く、絹由来の紫外線吸収特性があることが分かった。
- ・製造したフィブロイン粉末を液体に懸濁させ繊維に塗布することで、未加工の繊維と比較して加工した繊維に芳香族アミノ酸由来の紫外線吸収特性が表れた。
- ・フィブロイン粉末を布の紫外線吸収剤に使用する場合、洗濯などの実用に耐えられる加工条件を検討する必要がある。

## 参考文献

- 1) 陸旋, 秋山大二郎, 平林潔. 絹粉末の製造とその物性. 日本蚕糸学雑誌. 1994, vol.63, no.1, p.21-27.
- 2) 菊地時雄, 高木智博, 長谷川隆. セルロースナノファイバー (CNF) 複合材料の開発ーバクテリアセルロースを用いた摺動材料の開発ー. 令和元年度ハイテクプラザ試験研究報告. 2020, p.40-44.
- 3) 濱岡容子, 大瀧仁, 河本浩明. シルクフィルムに関する研究. 京都府織物・機械金属振興センター 研究報告. 2016. [http://www.pref.kyoto.jp/oriki/kenkyuhokoku\\_h28.html](http://www.pref.kyoto.jp/oriki/kenkyuhokoku_h28.html)(参照 2020-10-15)
- 4) 玉田靖. フィブロインの利用. 蚕糸・昆虫バイオテック. 2007, vol.76, no.1, p.3-8.